



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/17727 (43) Date de publication internationale: 15 avril 1999 (15.04.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02026</p> <p>(22) Date de dépôt international: 22 septembre 1998 (22.09.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/12357 3 octobre 1997 (03.10.97) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DE LA METTRIE, Roland [FR/FR]; 6, boulevard d'Angleterre, F-78110 Le Vesinet (FR). COTTERET, Jean [FR/FR]; 13, rue du Pré Rousselin, F-78480 Verneuil sur Seine (FR). DE LABREY, Arnaud [FR/FR]; 9, rue Charles Dordain, F-93600 Aulnay sous Bois (FR). MAUBRU, Mireille [FR/FR]; 7, avenue d'Eprémessnil, F-78400 Chatou (FR).</p> <p>(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - DPI, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: OXIDISING COMPOSITION AND USES FOR DYEING, PERMANENTLY SETTING OR BLEACHING KERATIN FIBRES</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION OXYDANTE ET UTILISATIONS POUR LA TEINTURE, POUR LA DEFORMATION PERMANENTE OU POUR LA DECOLORATION DES FIBRES KERATINIQUES</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a cosmetic and/or dermatological composition for treating keratin fibres, in particular human keratin fibres and more particularly human hair comprising in an appropriate support for keratin fibres: (a) at least an oxidoreductase type enzyme with 2 electrons in the presence of at least a donor for said enzyme; (b) at least a substantive polymer selected in the group consisting of: (i) cellulosic cationic derivatives; (ii) dimethyldiallylammonium halide homopolymers and dimethyldiallylammonium copolymers and (meth)acrylic acid; (iii) methacryloyloxyethyltrimethylammonium halide homopolymers and copolymers; (iv) quaternary polyammonium polymers; (v) vinylpyrrolidone polymers with cationic structural units; (vi) their mixtures. The invention also concerns the methods for treating keratin fibres in particular methods for dyeing, permanently setting or bleaching hair using said composition.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention a donc pour un premier objet une composition cosmétique et/ou dermatologique destinée au traitement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux humains, comprenant dans un support approprié pour les fibres kératiniques: (a) au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme; (b) au moins un polymère substantif choisi dans le groupe constitué par: (i) les dérivés cationiques celluloses; (ii) les homopolymères d'halogénure de diméthylallylammonium et les copolymères d'halogénure de diméthylallylammonium et d'acide (méth)acrylique; (iii) les homopolymères et copolymères d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium; (iv) les polymères polyammonium quaternaire; (v) les polymères de vinylpyrrolidone à motifs cationiques; (vi) leurs mélanges. La présente invention porte aussi sur les procédés de traitement des fibres kératiniques notamment les procédés de teinture, de déformation permanente ou de décoloration des cheveux mettant en oeuvre cette composition.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

- 1 -

COMPOSITION OXYDANTE ET UTILISATIONS POUR LA TEINTURE, POUR LA DEFORMATION PERMANENTE OU POUR LA DECOLORATION DES FIBRES KERATINIQUES

5

La présente invention a trait à une composition oxydante, destinée au traitement des fibres kératiniques comprenant au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme et au moins au moins un polymère substantif cationique ou amphotère ainsi que

10

ses utilisations pour la teinture, pour la déformation permanente ou pour la décoloration des fibres kératiniques en particulier des cheveux humains.

15

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des paraphénylènediamines, des ortho ou para aminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative

20

à des composés colorés et colorants.

25

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

30

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

35

40

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

45

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présentent pour inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une décoloration importante des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé de teindre les fibres kératiniques, notamment dans la demande de brevet EP-A-0 310 675, avec des compositions comprenant un précurseur de colorant d'oxydation en association avec des enzymes telles que la pyranose-oxydase, la glucose-oxydase ou bien l'uricase, en présence d'un donneur pour lesdites enzymes. Ces formulations de teinture, bien qu'étant mises en œuvre dans des conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les teintures réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène, conduisent à des colorations encore insuffisantes, à la fois sur le plan de l'homogénéité de la couleur répartie le long de la fibre (« unisson »), sur le plan de la chromaticité (luminosité), de la puissance tinctoriale et de la résistance vis à vis des diverses agressions que peuvent subir les cheveux.

On sait que la technique la plus usuelle pour obtenir une déformation permanente des cheveux consiste, dans un premier temps, à réaliser l'ouverture des liaisons disulfures -S-S- de la kératine (cystine) à l'aide d'une composition contenant un agent réducteur adapté (étape de réduction) puis, après avoir rincé la chevelure ainsi traitée, à reconstituer dans un second temps lesdites liaisons disulfures en appliquant, sur les cheveux préalablement mis sous tension (bigoudis et autres), une composition oxydante (étape d'oxydation, dite aussi de fixation) de façon à donner finalement aux cheveux la forme recherchée. Cette technique permet ainsi de réaliser indifféremment soit l'ondulation des cheveux, soit leur défrisage ou leur décrêpage. La nouvelle forme imposée aux cheveux par un traitement chimique tel que ci-dessus est éminemment durable dans le temps et résiste notamment à l'action des lavages à l'eau ou par shampooings, et ceci par opposition aux simples techniques classiques de déformation temporaire, telles que de mise en pli.

Les compositions réductrices utilisables pour la mise en œuvre de la première étape d'une opération de permanente contiennent généralement, à titre d'agents réducteurs, des sulfites, des bisulfites, des alkyl-phosphines ou de préférence des thiols. Parmi ces derniers, ceux couramment utilisés sont la cystéine et ses divers dérivés, la cystéamine et ses dérivés, l'acide thiolactique ou l'acide thioglycolique, leurs sels ainsi que leurs esters, notamment le thioglycolate de glycérol.

Concernant les compositions oxydantes nécessaires à la mise en œuvre de l'étape de fixation, on fait le plus souvent appel, dans la pratique, à des compositions à base d'eau oxygénée, de bromate de sodium ou de persels comme le perborate de sodium, qui ont le désavantage d'être susceptibles d'abîmer les cheveux.

Le problème de la technique des permanentes connues à ce jour est que leur application sur les cheveux induit à la longue une altération de la qualité des cheveux. Les causes essentielles de cette altération de la qualité des cheveux sont une diminution de leurs propriétés cosmétiques, telles que leur brillance, le

toucher et une dégradation de leurs propriétés mécaniques, plus particulièrement une dégradation de leur résistance mécanique due à un gonflement des fibres kératiniques lors du rinçage entre l'étape de réduction et l'étape d'oxydation qui peut également se traduire par une augmentation de leur porosité. Les cheveux
5 sont affaiblis et peuvent devenir cassants lors de traitements ultérieurs comme des brushings.

On retrouve le même problème d'altération de la fibre kératinique lors des
10 procédés de décoloration des cheveux.

On sait que la déformation permanente ou la décoloration des fibres kératiniques peut également être réalisée dans des conditions plus douces à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé des procédés de déformation
15 permanente ou décoloration des fibres kératiniques, notamment dans la demande de brevet EP-A-0 310 675, avec des compositions comprenant une enzyme telle que la pyranose-oxydase, la glucose-oxydase ou bien l'uricase, en présence d'un donneur pour ladite enzyme. Ces formulations oxydantes, bien qu'étant mises en œuvre dans des conditions n'entraînant pas une dégradation
20 des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les procédés classiques de permanente ou de décoloration, conduisent à des résultats encore insuffisants quant à la tenue de la frisure dans le temps, quant à la compatibilité des cheveux permanents ou décolorés avec les traitements ultérieurs, quant à la réduction de la dégradation des propriétés mécaniques des cheveux
25 permanents notamment la réduction de la porosité des cheveux, quant aux propriétés cosmétiques telles que le toucher ou bien encore sur le plan de l'uniformité de la décoloration le long des fibres kératiniques.

La présente invention a pour but de résoudre les problèmes évoqués ci-dessus.
30

La Demanderesse a découvert de façon surprenante de nouvelles compositions contenant au moins comme système oxydant une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme et au moins un polymère substantif particulier que l'on définira plus en détail ci-
35 dessous, qui peuvent constituer en présence de précurseurs de colorant d'oxydation (bases d'oxydation) et d'éventuellement de coupleurs, des formulations de teinture prêtes à l'emploi, conduisant à des colorations plus homogènes, plus puissantes et plus chromatiques sans engendrer de dégradation significative, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions
40 que peuvent subir les cheveux.

La Demanderesse a découvert également de façon inattendue que l'utilisation, dans un procédé de déformation permanente des fibres kératiniques, d'une composition oxydante contenant au moins comme système oxydant une enzyme
45 de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme et au moins un polymère substantif particulier, permettait de résoudre les problèmes techniques évoqués ci-dessus. En particulier, ce type de composition oxydante permet d'améliorer la tenue à la frisure obtenue dans le

temps, de réduire sensiblement la porosité des cheveux permanentés, d'améliorer la compatibilité des cheveux permanentés aux traitements ultérieurs.

5 La Demanderesse a découvert également de façon surprenante que l'utilisation dans un procédé de décoloration des fibres kératiniques d'une composition oxydante contenant au moins comme système oxydant une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme et au moins un polymère substantif particulier, permettait de résoudre les problèmes techniques évoqués ci-dessus notamment d'améliorer la compatibilité
10 des cheveux décolorés aux traitements ultérieurs. Ce type de composition oxydante permet d'obtenir un effet décolorant plus uniforme sur les cheveux et d'améliorer les propriétés cosmétiques, comme le toucher.

15 Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

La présente invention a donc pour premier objet une composition cosmétique et/ou dermatologique destinée au traitement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux humains, comprenant dans un support approprié pour les fibres kératiniques :

20 (a) au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme

(b) au moins un polymère substantif choisi dans le groupe constitué par :

- 25 (i) les dérivés cationiques cellulosiques ;
- (ii) les homopolymères d'halogénure de diméthylallylammonium et les copolymères d'halogénure de diméthylallylammonium et d'acide (méth)acrylique ;
- (iii) les homopolymères et copolymères d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium ;
- 30 (iv) les polymères polyammonium quaternaire ;
- (v) les polymères de vinylpyrrolidone à motifs cationiques ;
- (vi) leurs mélanges.

35 La ou les oxydo-réductases à 2 électrons utilisées dans les compositions oxydantes conformes à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactate oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

40 Selon l'invention, l'oxydo-réductase à 2 électrons est de préférence choisie parmi les uricases d'origine animale, microbiologique ou biotechnologique.

A titre d'exemple, on peut notamment citer l'uricase extraite de foie de sanglier, l'uricase d'*Arthrobacter globiformis*, ainsi que l'uricase d'*Aspergillus flavus*.

45 La ou les oxydo-réductases à 2 électrons peuvent être utilisées sous forme cristalline pure ou sous une forme diluée dans un diluant inerte pour ladite oxydo-réductase à 2 électrons.

- 5 -

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons conformes à l'invention représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en poids environ de ce poids.

- 5 Selon l'invention, on entend par donneur, les différents substrats également nécessaires au fonctionnement de ladite ou desdites oxydo-réductases à 2 électrons.

- 10 La nature du donneur (ou substrat) pour ladite enzyme varie en fonction de la nature de l'oxydo-réductase à 2 électrons qui est utilisée. Par exemple, à titre de donneur pour les pyranose oxydases, on peut citer le D-glucose, le L-sorbose et le D-xylose ; à titre de donneur pour les glucose oxydases, on peut citer le D-glucose; à titre de donneur pour les glycérol oxydases, on peut citer le glycérol et la dihydroxyacétone ; à titre de donneur pour les lactate oxydases, on peut citer
- 15 l'acide lactique et ses sels ; à titre de donneur pour les pyruvate oxydases, on peut citer l'acide pyruvique et ses sels ; et enfin à titre de donneur pour les uricases, on peut citer l'acide urique et ses sels.

- 20 Le ou les donneurs (ou substrats) utilisés conformément à l'invention représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition conforme à l'invention et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en environ de ce poids.

- 25 Le caractère substantif (c'est à dire l'aptitude au dépôt sur les cheveux) des polymères utilisés conformément à l'invention est classiquement déterminé au moyen du test décrit par Richard J. Crawford, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1980, 31 - (5) - pages 273 à 278 (révélation par colorant acide Red 80).

- 30 Ces polymères substantifs peuvent être choisis parmi ceux antérieurement décrits dans la littérature, en particulier dans la demande de brevet EP-A-0 557 203, de la page 4, ligne 19, à la page 12, ligne 14.

- 35 On peut citer, parmi les dérivés cellulosiques cationiques, les dérivés d'éthers de cellulose quaternisés tels que ceux décrits dans la demande EP-A- 0 189 935, et en particulier le polymère commercialisé sous la dénomination "Quatrisoft LM 200" par la société Union Carbide ; ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA (5ème édition, 1993) comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un
- 40 groupement lauryldiméthylammonium et y sont répertoriés sous l'appellation de "Polyquaternium 24".

- 45 Parmi les polymères substantifs du type polymère d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier les produits qui sont dénommés dans le dictionnaire CTFA (5ème édition, 1993) "Polyquaternium 37", "Polyquaternium 32" et "Polyquaternium 35", qui correspondent respectivement, en ce qui concerne le "Polyquaternium 37", au poly(chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthyl-ammonium) réticulé, en dispersion

à 50% dans de l'huile minérale, et vendu sous la dénomination Salcare SC95 par la société Allied Colloids, en ce qui concerne le "Polyquaternium 32", au copolymère réticulé de l'acrylamide et du chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (20/80 en poids), en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, et vendu sous la dénomination Salcare SC92 par la société Allied Colloids, et en ce qui concerne le "Polyquaternium 35", au méthosulfate du copolymère de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium et de méthacryloyloxyéthyltriméthylacétylammonium, vendu sous la dénomination Plex 7525L par la société Rohm GmbH.

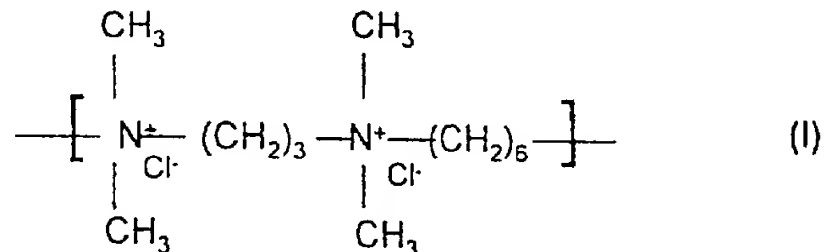
Parmi les polymères substantifs du type polymère d'halogénure de diméthyldiallylammonium utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier :

- les homopolymères de chlorure de diméthyldiallylammonium comme celui vendu sous la dénomination "Merquat 100", par la société Merck ;

- les copolymères de chlorure de diméthyldiallylammonium et d'acide acrylique comme celui de proportions (80/20 en poids) vendu sous la dénomination Merquat 280 par la société Calgon.

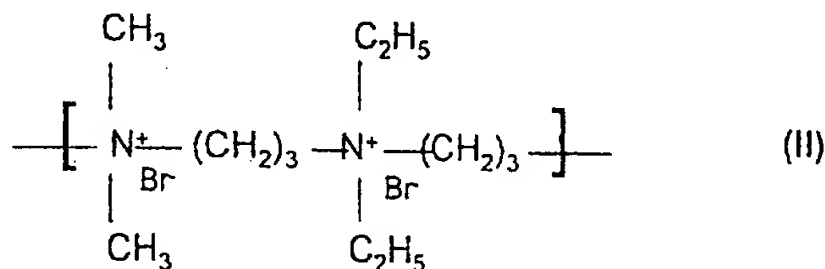
Parmi les polymères substantifs du type polyammonium quaternaire utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier :

- les polymères préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (I) suivante :



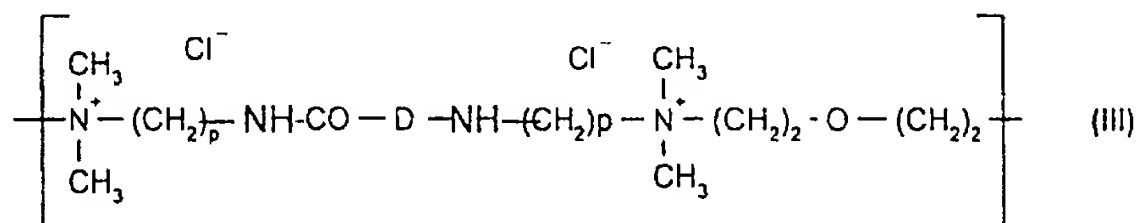
et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900 ;

- les polymères préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (II) suivante :



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200 ;

-les polymères décrits et préparés dans les brevets US 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906, 4 719 282, et constitués de motifs récurrents répondant à la formule (III) suivante :



5

dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement $-(\text{CH}_2)_r\text{CO}-$ dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7,

et notamment ceux dont la masse moléculaire est inférieure à 100 000, de préférence inférieure ou égale à 50 000 ; de tels polymères sont notamment vendus par la société Miranol sous les dénominations "Mirapol A15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" ;

Parmi les polymères de Vinylpyrrolidone (PVP) à motifs cationiques utilisables conformément à l'invention, on peut citer en particulier :

a) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthacrylate de diméthylaminoéthyle ; on peut citer parmi ceux-ci :

- le copolymère Vinylpyrrolidone / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle (20/80 en poids) vendu sous la dénomination commerciale COPOLYMER 845 par la société I.S.P.

- les copolymères Vinylpyrrolidone / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisés par du sulfate de diéthyle, vendus sous les dénominations GAFQUAT 734, 755, 755 S et 755 L par la société I.S.P.

- les PVP / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle / Polyuréthane hydrophile, vendus sous la dénomination commerciale PECOGEL GC-310 par la société U.C.I.B. ou encore sous les dénominations AQUAMERE C 1031 et C 1511 par la société BLAGDEN CHEMICALS,

- les PVP / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle / Oléfine en C8 à C16, quaternisés ou non quaternisés, vendus sous les dénominations GANEX ACP 1050 à 1057, 1062 à 1069, 1079 à 1086, par la société I.S.P.

- le PVP / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle / Vinylcaprolactame, vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société I.S.P.

35

b) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthacrylamidopropyltriméthylammonium (M.A.P.T.A.C.), parmi lesquels on peut citer notamment :

- les copolymères Vinylpyrrolidone / M.A.P.T.A.C., vendus sous les dénominations commerciales GAFQUAT ACP 1011 et GAFQUAT HS 100 par la société I.S.P.

40

c) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthylvinylimidazolium, et parmi lesquels on peut citer plus particulièrement :

- les PVP / Chlorure de méthylvinylimidazolium, vendus sous les
5 dénominations LUVIQUAT FC 370, FC 550, FC 905, HM 552 par la société B.A.S.F.
- le PVP / Chlorure de méthylvinylimidazolium / Vinylimidazole, vendu sous la dénomination LUVIQUAT 8155 par la société B.A.S.F.
- le PVP / Méthosulfate de méthylvinylimidazolium, vendu sous la
10 dénomination LUVIQUAT MS 370 par la société B.A.S.F.

La concentration en polymère substantif peut varier entre 0,01 et 10 % environ par rapport au poids total de la composition de teinture appliquée sur les
15 cheveux, et de préférence entre 0,1 et 5 %.

La présente invention a également pour objet une composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres
kératiniques humaines telles que les cheveux, du type comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation et, le cas
20 échéant, un ou plusieurs coupleurs, qui est caractérisée par le fait qu'elle contient :

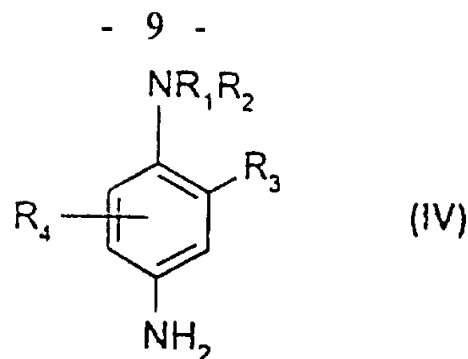
(a) au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme;

(b) au moins un polymère substantif choisi dans le groupe constitué par :

- (i) les dérivés cationiques cellulosiques ;
- (ii) les homopolymères d'halogénure de diméthylallylammonium et les
30 copolymères d'halogénure de diméthylallylammonium et d'acide (méth)acrylique ;
- (iii) les homopolymères et copolymères d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium ;
- (iv) les polymères polyammonium quaternaire ;
- 35 (v) les polymères de vinylpyrrolidone à motifs cationiques;
- (vi) leurs mélanges.

La nature de la ou des bases d'oxydation utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi n'est pas critique. Elles peuvent notamment être choisies parmi
40 les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les composition tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les
45 composés de formule (IV) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté ;
- R_3 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , hydroxyalcoxy en C_1-C_4 , acétylaminoalcoxy en C_1-C_4 , mésylaminoalcoxy en C_1-C_4 ou carbamoylaminoalcoxy en C_1-C_4 ;
- R_4 représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

Parmi les groupements azotés de la formule (IV) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, trialkyl(C_1-C_4)amino, monohydroxyalkyl(C_1-C_4)amino, imidazolinium et ammonium.

- Parmi les paraphénylènediamines de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

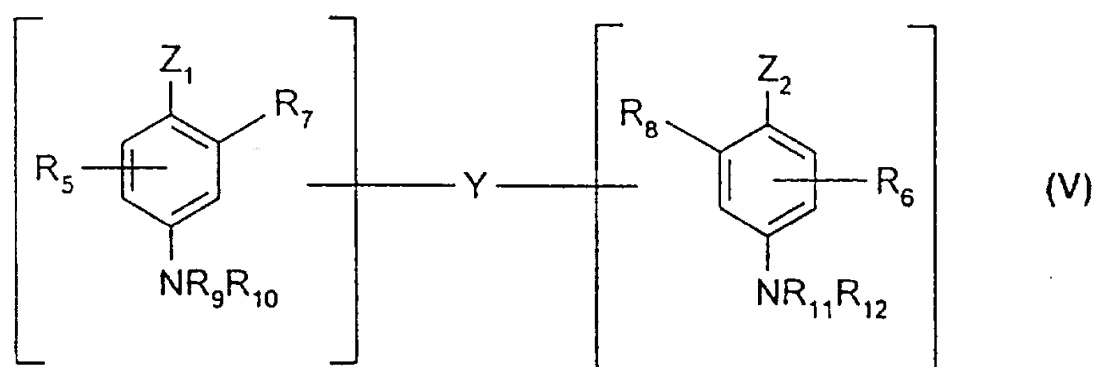
- Parmi les paraphénylènediamines de formule (IV) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl

paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

10 Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



15

dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-NH_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ou par un bras de liaison Y ;
- 20 - le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_8 ;
- 25 - R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 ou un bras de liaison Y ;
- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;

30

étant entendu que les composés de formule (V) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

35

Parmi les groupements azotés de la formule (V) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, trialkyl(C_1-C_4)amino, monohydroxyalkyl(C_1-C_4)amino, imidazolinium et ammonium.

40

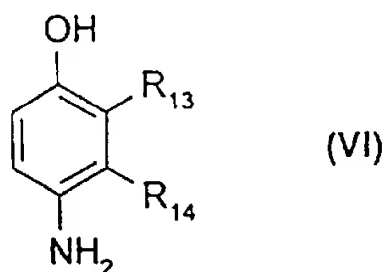
Parmi les bases doubles de formules (V) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la

- 11 -

5 N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Parmi ces bases doubles de formule (V), le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

15 Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (VI) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 20 - R₁₃ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄,
- R₁₄ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄),
- 25 étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁₃ ou R₁₄ représente un atome d'hydrogène.

30 Parmi les para-aminophénols de formule (VI) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

35 Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

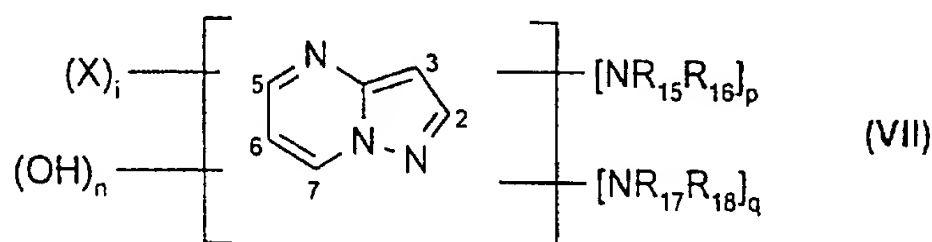
40 Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 ou la demande de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (VII) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique :



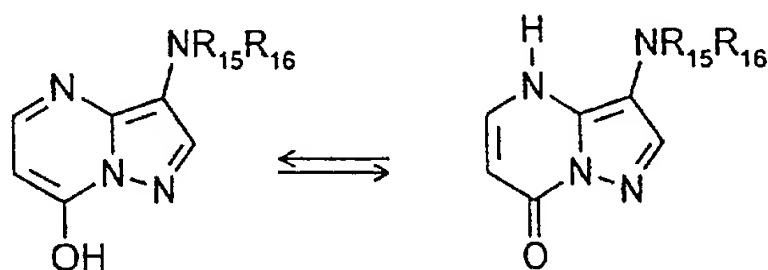
dans laquelle :

40 - R₁₅, R₁₆, R₁₇ et R₁₈, identiques ou différents désignent, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, un radical (C₁-C₄)alcoxy alkyle en C₁-C₄, un radical aminoalkyle en C₁-C₄ (l'amine pouvant être protégée par un radical acétyle,

uréido ou sulfonyle), un radical (C₁-C₄)alkylamino alkyle en C₁-C₄, un radical di-[(C₁-C₄)alkyl] amino alkyle en C₁-C₄ (les radicaux dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C₁-C₄)alkyl- ou di-[hydroxy(C₁-C₄) alkyl]-amino alkyle en C₁-C₄;

- 5 - les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, un radical amino alkyle en C₁-C₄, un radical (C₁-C₄)alkyl amino alkyle en C₁-C₄, un radical di-[(C₁-C₄)alkyl] amino alkyle en C₁-C₄ (les dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C₁-C₄)alkyl ou di-[hydroxy(C₁-C₄)alkyl]amino alkyle en C₁-C₄, un radical amino, un radical (C₁-C₄)alkyl- ou di-[(C₁-C₄)alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;
- 10 - i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
 - p vaut 0 ou 1 ;
 - q vaut 0 ou 1 ;
 - n vaut 0 ou 1 ;
- 15 sous réserve que :
 - la somme p + q est différente de 0 ;
 - lorsque p + q est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes NR₁₅R₁₆ et NR₁₇R₁₈ occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
 - lorsque p + q est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe NR₁₅R₁₆ (ou NR₁₇R₁₈) et le
- 20 groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

30 Lorsque les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (VII) ci-dessus sont telles qu'elles comportent un groupe hydroxyle sur l'une des positions 2, 5 ou 7 en α d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique représenté par exemple par le schéma suivant :



35 Parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (VII) ci-dessus on peut notamment citer :

- 40 - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol
 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol

- le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol
 - le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
 - le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
 - la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - 5 - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.
- 10 Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (VII) ci-dessus peuvent être préparées par cyclisation à partir d'un aminopyrazole selon les synthèses décrites dans les références suivantes :
- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
 - 15 - R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995.
 - N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.
 - R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
 - T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.
 - 20 - US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS
- Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (VII) ci-dessus peuvent également être préparées par cyclisation à partir d'hydrazine selon les synthèses décrites dans les références suivantes :
- 25
- A. McKillop et R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.
 - E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, J. Heterocyclic Chem., 11(3), 423, 1974.
 - K. Saito, I. Hori, M. Higashashi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47(2),
 - 30 476, 1974.
- La ou les bases d'oxydation conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids
- 35 environ de ce poids.
- Les coupleurs utilisables sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire des métaphénylènediamines, des métaaminophénols et des métadiphénols, les dérivés mono- ou poly-hydroxylés
- 40 du naphtalène, le sésamol et ses dérivés et des composés hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyrazolo-azoliques, les dérivés pyrrolo-azoliques, les dérivés imidazolo-azoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, les dérivés de pyrazolin-3,5-
- 45 diones, les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques, les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques, les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques, les dérivés S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino-4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, l' α -naphthol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.
- Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.
- D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.
- La composition tinctoriale de l'invention peut encore contenir, en plus des précurseurs de colorants d'oxydation définis ci-dessus et des éventuels coupleurs associés, des colorants directs pour enrichir les nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques.
- L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.
- Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.
- Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.
- Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation et éventuellement au moins un coupleur tel que défini précédemment et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme et au moins un polymère substantif tel que défini précédemment, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

Selon une autre forme de réalisation particulière de l'invention, le polymère substantif est intégré dans la composition (A).

- 5 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de
10 délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

La présente invention a également pour objet un nouveau procédé de traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux, en vue d'obtenir une
15 déformation permanente de ces dernières, en particulier sous la forme de cheveux permanentés, ce procédé comprenant les étapes suivantes : (i) on applique sur la matière kératinique à traiter une composition réductrice, la matière kératinique étant mise sous tension mécanique avant, pendant, ou après ladite application, (ii) on rince éventuellement la matière kératinique, (iii) on applique sur
20 la matière kératinique éventuellement rincée une composition oxydante telle que définie ci-dessus, (iv) on rince éventuellement à nouveau la matière kératinique.

La première étape (i) de ce procédé consiste à appliquer sur les cheveux une composition réductrice. Cette application se fait mèche par mèche ou
25 globalement.

La composition réductrice comprend par exemple au moins un agent réducteur, qui peut être en particulier choisi parmi l'acide thioglycolique, la cystéine, la cystéamine, le thioglycolate de glycérol, l'acide thiolactique, ou les sels des
30 acides thiolactique ou thioglycolique.

L'habituelle étape de mise sous tension des cheveux sous une forme correspondant à la forme finale désirée pour ces derniers (boucles par exemple) peut être mise en oeuvre par tout moyen, mécanique notamment, approprié et
35 connu en soi pour maintenir sous tension des cheveux, tels que par exemple rouleaux, bigoudis et analogues.

Les cheveux peuvent également être mis en forme sans l'aide de moyens extérieurs, simplement avec les doigts.
40

Avant de procéder à l'étape (ii) suivante facultative de rinçage, il convient, de manière classique, de laisser reposer pendant quelques minutes, généralement entre 5 minutes et une heure, de préférence entre 10 et 30 minutes, la chevelure sur laquelle a été appliquée la composition réductrice, et ceci de façon à bien
45 laisser le temps au réducteur d'agir correctement sur les cheveux. Cette phase d'attente est effectuée de préférence à une température allant de 35 °C à 45 °C, en protégeant de préférence également les cheveux par un bonnet.

Dans la deuxième étape, facultative, du procédé (étape (ii)), les cheveux imprégnés de la composition réductrice sont donc ensuite rincés soigneusement par une composition aqueuse.

- 5 Puis, dans une troisième étape (étape (iii)), on applique sur les cheveux ainsi rincés la composition oxydante de l'invention, dans le but de fixer la nouvelle forme imposée aux cheveux.

10 Comme dans le cas de l'application de la composition réductrice, la chevelure sur laquelle a été appliquée la composition oxydante est ensuite, de manière classique, laissée dans une phase de repos ou d'attente qui dure quelques minutes, généralement entre 3 et 30 minutes, de préférence entre 5 et 15 minutes.

- 15 Si la tension des cheveux était maintenue par des moyens extérieurs, on peut retirer de la chevelure ces derniers (rouleaux, bigoudis et analogues) avant ou après l'étape de fixation.

20 Enfin, dans la dernière étape du procédé selon l'invention (étape (iv)), étape facultative également, les cheveux imprégnés de la composition oxydante sont rincés soigneusement, généralement à l'eau.

25 On obtient finalement une chevelure facile à démêler, douce. Les cheveux sont ondulés.

La composition oxydante selon l'invention peut également être utilisée dans un procédé de décoloration des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux.

30 Le procédé de décoloration selon l'invention comprend une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition oxydante selon l'invention en présence ou non d'un agent oxydant auxiliaire. Classiquement, une deuxième étape du procédé de décoloration selon l'invention est une étape de rinçage des fibres kératiniques.

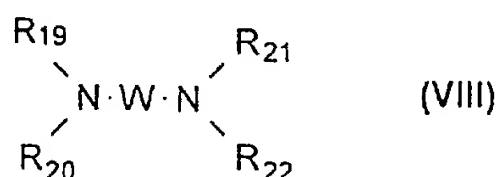
35 Le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi et des compositions oxydantes utilisées pour la déformation permanente ou la décoloration des fibres kératiniques conformes à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par
40 exemple citer les alcanols en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou
45 le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

- 5 Le pH des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi et des compositions oxydantes utilisées pour la déformation permanente ou la décoloration des fibres kératiniques conformes à l'invention est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de l'oxydo-réductase à 2 électrons ne soit pas altérée. Il est généralement compris entre 5 et 11 environ, et de préférence entre 6,5 et 10 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

15 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

20 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines, le 2-méthyl 2-amino propanol ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VIII) suivante :



25 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁₉, R₂₀, R₂₁ et R₂₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

30 Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi et les compositions oxydantes pour la déformation permanente ou la décoloration des fibres kératiniques conformes à l'invention peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture, la déformation permanente ou la décoloration des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques ou non-ioniques, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des enzymes différentes des oxydo-réductases à 2 électrons utilisées conformément à l'invention telles que par 35 exemples des peroxydases, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement aux compositions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

5

Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi et les compositions oxydantes utilisées pour la déformation permanente ou la décoloration des fibres kératiniques conformes à l'invention, peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture, une déformation permanente ou une décoloration des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

10

Dans le cas d'une composition tinctoriale prête à l'emploi, le ou les colorants d'oxydation et la ou les oxydo-réductases à 2 électrons sont présents au sein de ladite composition qui doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute oxydation prématurée du ou des colorants d'oxydation.

15

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

20

Dans ce qui suit ou ce qui précède, sauf mention contraire, les pourcentages sont exprimés en poids.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans présenter un caractère limitatif.

25

EXEMPLES 1 et 2 de compositions de teinture :

On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi suivante (teneurs en grammes) :

30

Exemple 1 :

35	- Uricase d'Arthrobacter globiformis à 20 Unités Internationales (U.I.) / mg, commercialisée par la société Sigma	1,5 g
	- Acide urique	1,5 g
	- Paraphénylènediamine	0,324 g
40	- Résorcine	0,33 g
	- Polyammonium quaternaire de formule (I) [polycondensat tétraméthyl hexaméthylène diamine dichloro-4-β-propylène diamine en solution aqueuse à 60%]	1,0 g M.A.
45	- Eau distillée qsp	100 g

Exemple 2 :

5	- Uricase d'Arthrobacter globiformis à 20 Unités Internationales (U.I.) / mg, commercialisée par la société Sigma	1,5 g
	- Acide urique	1,5 g
	- Paraphénylènediamine	0,324 g
10	- Résorcine	0,33 g
	- Copolymère de chlorure de diméthylallylammonium/ acide acrylique en solution aqueuse à 40,5 % vendue sous le nom MERQUAT 280 par CALGON	1,0 g M.A.
	- Eau distillée qsp	100 g

15 Chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

20 On a obtenu avec chacune des compositions tinctoriales, des mèches de cheveux teintes en blond foncé mat.

25

Exemple 3 : Composition oxydante pour permanente ou décoloration

	- Uricase d'Arthrobacter globiformis à 20 Unités Internationales (U.I.) / mg, commercialisée par la société Sigma	1,8 g
30	- Acide urique	1,65 g
	- Ethanol	20,0 g
	- Alkyl (C ₈ -C ₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par la société SEPPIC	8,0 g
35	- Homopolymère de chlorure de diméthylallylammonium en solution aqueuse à 40% vendue sous le nom MERQUAT 100 par CALGON	1,0 g M.A.
	- 2-méthyl-2-amino propanol-1	qs pH 9,5
40	- Eau distillée	qsp 100 g

REVENDEICATIONS

- 5
1. Composition cosmétique et/ou dermatologique destinée au traitement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux humains, comprenant dans un support approprié pour les fibres kératiniques :
- 10
- (a) au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme;
- (b) au moins un polymère substantif choisi dans le groupe constitué par :
- 15
- (i) les dérivés cationiques cellulosiques ;
- (ii) les homopolymères d'halogénure de diméthylallylammonium et les copolymères d'halogénure de diméthylallylammonium et d'acide (méth)acrylique ;
- 20
- (iii) les homopolymères et copolymères d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium ;
- (iv) les polymères polyammonium quaternaire ;
- (v) les polymères de vinylpyrrolidone à motifs cationiques ;
- (vi) leurs mélanges.
- 25
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'oxydo-réductase à 2 électrons est choisie parmi les uricases d'origine animale, microbiologique ou biotechnologique.
- 30
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la ou les oxydo-réductases à 2 électrons représentent de 0,01 à 20 % en poids du poids total de la composition.
- 35
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que la ou les oxydo-réductases à 2 électrons représentent de 0,1 à 5 % en poids du poids total de la composition.
- 40
5. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le donneur (ou substrat) pour ladite oxydo-réductase à 2 est choisi parmi l'acide urique et ses sels.
- 45
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les donneurs représentent de 0,01 à 20 % en poids du poids total de la composition.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le ou les donneurs représentent de 0,1 à 5 % en poids du poids total de la composition.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les polymères substantifs cellulosiques sont des dérivés d'éthers de cellulose quaternisés.

5 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les polymères substantifs du type polymère ou copolymère d'halogénure de diméthylallylammonium sont choisis parmi :

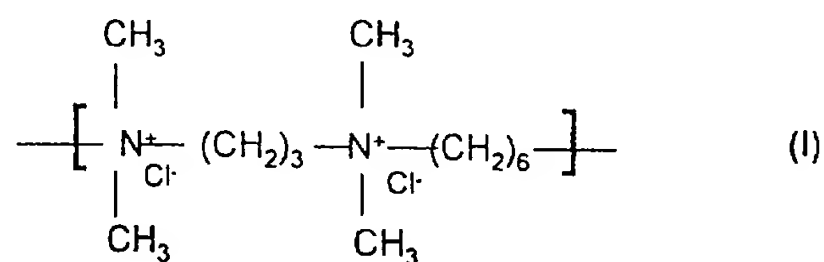
- les homopolymères poly(chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthyl-ammonium) réticulés, en dispersion à 50% dans de l'huile minérale,
- 10 - le copolymère réticulé de l'acrylamide et du chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (20/80 en poids), en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, - le méthosulfate du copolymère de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium et de méthacryloyloxyéthyltriméthylacétylammonium.

15 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les polymères substantifs du type polymère d'halogénure de diméthylallylammonium sont choisis parmi :

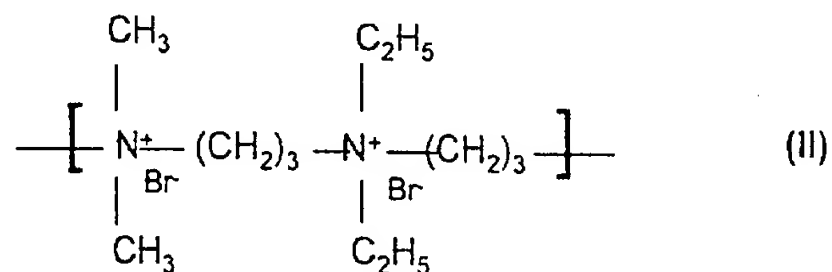
- les homopolymères de chlorure de diméthylallylammonium.
- 20 - le copolymère de chlorure de diméthylallylammonium et d'acide acrylique.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les polymères substantifs du type polyammonium quaternaire sont choisis parmi :

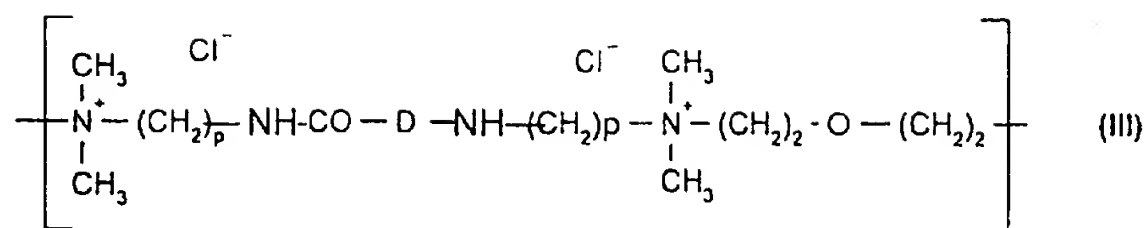
- 25 - les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (I) suivante :



- 30 - les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (II) suivante :



- 35 - les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (III) suivante :



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement $-(\text{CH}_2)_r\text{-CO-}$ dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les polymères substantifs du type polymère de Vinylpyrrolidone à motifs cationiques sont choisis parmi :

- a) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthacrylate de diméthylaminoéthyle ;
- b) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthacrylamidopropyltriméthylammonium ;
- c) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthylvinylimidazolium ;

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que la concentration en polymère substantif peut varier entre 0,01 et 10 % par rapport au poids total de la composition et de préférence entre 0,1 et 5 %.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, du type comprenant, dans un milieu approprié pour les fibres kératiniques, en outre au moins une base d'oxydation et, éventuellement un ou plusieurs coupleurs.

15. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont choisis parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les ortho- ou para- aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

16. Composition selon la revendication 14 ou 15, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont présentes dans des concentrations allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisée par le fait que les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 5 19. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide bases d'oxydation et des coupleurs sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.
- 10 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 19, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs.
- 15 21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.
- 20 22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée par le fait que les solvants organiques peuvent être présents dans des proportions de préférence allant 1 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition, et encore plus préférentiellement allant de 5 à 30 % en poids.
- 25 23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée par le fait que le pH varie de 5 à 11, et de préférence de 6,5 à 10.
- 30 24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un adjuvant cosmétique utilisé classiquement dans les compositions pour la teinture, la déformation permanente ou la décoloration des cheveux, choisi dans le groupe constitué par des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques ou non-ioniques, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des enzymes différentes des oxydo-réductases à 2 électrons, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.
- 35 25. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie dans l'une quelconque des revendications 14 à 24, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.
- 40 26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation et éventuellement au moins un coupleur tels que définis dans l'une quelconque des revendications 14 à 19 et d'autre part, une
- 45

composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour les fibres kératiniques, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme telle que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques ; la composition (A) ou la composition (B) contenant le polymère substantif tel que défini dans les revendications précédentes.

27. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que définie dans la revendication 26 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 26.

28. Procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier des cheveux, en vue d'obtenir une déformation permanente de ces dernières, en particulier sous la forme de cheveux permanentés, comprenant les étapes suivantes : (i) on applique sur les fibres kératiniques à traiter une composition réductrice, la matière kératinique étant mise sous tension mécanique avant, pendant, ou après ladite application, (ii) on rince éventuellement la matière kératinique, (iii) on applique sur la matière kératinique éventuellement rincée une composition oxydante telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13 et 21 à 24, (iv) on rince éventuellement à nouveau la matière kératinique.

29. Procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier des cheveux, en vue d'obtenir une décoloration de ces dernières comprenant l'application d'une composition oxydante telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13, 21 à 24 contenant éventuellement un agent oxydant auxiliaire et une deuxième étape de rinçage des fibres kératiniques.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 310 675 A (KYOWA HAKKO KOGYO KK ;YAMAHATSU SANGYO CO LTD (JP)) 12 April 1989 cited in the application see the whole document ---	1-7, 14-16, 20-25
A	EP 0 716 846 A (YAMAHATSU SANGYO KAISHA) 19 June 1996 see examples ---	1-7, 14-18, 20-25
A	DE 195 47 991 A (BEIERSDORF AG) 26 June 1997 see page 9, line 12 - line 30 --- -/--	1-7, 14-25, 28,29

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 1999

Date of mailing of the international search report

27/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Couckuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02026

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 00100 A (OREAL ;SAMAIN HENRI (FR); DUBIEF CLAUDE (FR)) 6 January 1994 see the whole document ---	1-7, 14, 21-25
A	EP 0 795 313 A (WELLA AG) 17 September 1997 see the whole document ---	1-7, 14-16, 21-25
A	EP 0 548 620 A (GOLDWELL AG) 30 June 1993 see the whole document ---	1-7, 14, 21-24
A	EP 0 548 621 A (GOLDWELL AG) 30 June 1993 see the whole document ---	1-7, 28
X	FR 2 586 913 A (OREAL) 13 March 1987 cited in the application see the whole document -----	27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02026

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0310675 A	12-04-1989	JP 7045385 B	17-05-1995
		JP 63246313 A	13-10-1988
		DE 3886867 D	17-02-1994
		DE 3886867 T	28-04-1994
		WO 8807360 A	06-10-1988
		US 4961925 A	09-10-1990
EP 0716846 A	19-06-1996	AU 3662495 A	27-06-1996
		CA 2150596 A	17-06-1996
		JP 8217652 A	27-08-1996
DE 19547991 A	26-06-1997	JP 9175991 A	08-07-1997
WO 9400100 A	06-01-1994	FR 2692782 A	31-12-1993
		DE 69301464 D	14-03-1996
		DE 69301464 T	05-06-1996
		EP 0645999 A	05-04-1995
		JP 7508271 T	14-09-1995
		US 5538517 A	23-07-1996
EP 0795313 A	17-09-1997	DE 19610392 A	18-09-1997
		BR 9701309 A	18-08-1998
		ES 2109895 T	01-02-1998
		JP 10007538 A	13-01-1998
		JP 9249540 A	22-09-1997
		US 5849041 A	15-12-1998
EP 0548620 A	30-06-1993	AT 121288 T	15-05-1995
		DE 59201975 D	24-05-1995
		JP 6087728 A	29-03-1994
EP 0548621 A	30-06-1993	DE 4142277 C	22-07-1993
		DE 4211371 A	07-10-1993
		AT 109966 T	15-09-1993
		DE 59200390 D	22-09-1994
		JP 7247209 A	26-09-1995
FR 2586913 A	13-03-1987	BE 905402 A	09-03-1987
		CH 669110 A	28-02-1989
		DE 3630849 A	19-03-1987
		GB 2180215 A, B	25-03-1987
		NL 8602284 A	01-04-1987
		US 4823985 A	25-04-1989

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Office International No

PCT/FR 98/02026

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 310 675 A (KYOWA HAKKO KOGYO KK ;YAMAHATSU SANGYO CO LTD (JP)) 12 avril 1989 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-7, 14-16, 20-25
A	EP 0 716 846 A (YAMAHATSU SANGYO KAISHA) 19 juin 1996 voir exemples ---	1-7, 14-18, 20-25
A	DE 195 47 991 A (BEIERSDORF AG) 26 juin 1997 voir page 9, ligne 12 - ligne 30 ---	1-7, 14-25, 28,29
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 janvier 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/01/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couckuyt, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: le Internationale No

PCT/FR 98/02026

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 94 00100 A (OREAL ; SAMAIN HENRI (FR); DUBIEF CLAUDE (FR)) 6 janvier 1994 voir le document en entier ----	1-7, 14, 21-25
A	EP 0 795 313 A (WELLA AG) 17 septembre 1997 voir le document en entier ----	1-7, 14-16, 21-25
A	EP 0 548 620 A (GOLDWELL AG) 30 juin 1993 voir le document en entier ----	1-7, 14, 21-24
A	EP 0 548 621 A (GOLDWELL AG) 30 juin 1993 voir le document en entier ----	1-7, 28
X	FR 2 586 913 A (OREAL) 13 mars 1987 cité dans la demande voir le document en entier -----	27

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Organisation internationale No

PCT/FR 98/02026

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0310675 A	12-04-1989	JP 7045385 B	17-05-1995
		JP 63246313 A	13-10-1988
		DE 3886867 D	17-02-1994
		DE 3886867 T	28-04-1994
		WO 8807360 A	06-10-1988
		US 4961925 A	09-10-1990
EP 0716846 A	19-06-1996	AU 3662495 A	27-06-1996
		CA 2150596 A	17-06-1996
		JP 8217652 A	27-08-1996
DE 19547991 A	26-06-1997	JP 9175991 A	08-07-1997
WO 9400100 A	06-01-1994	FR 2692782 A	31-12-1993
		DE 69301464 D	14-03-1996
		DE 69301464 T	05-06-1996
		EP 0645999 A	05-04-1995
		JP 7508271 T	14-09-1995
		US 5538517 A	23-07-1996
EP 0795313 A	17-09-1997	DE 19610392 A	18-09-1997
		BR 9701309 A	18-08-1998
		ES 2109895 T	01-02-1998
		JP 10007538 A	13-01-1998
		JP 9249540 A	22-09-1997
		US 5849041 A	15-12-1998
EP 0548620 A	30-06-1993	AT 121288 T	15-05-1995
		DE 59201975 D	24-05-1995
		JP 6087728 A	29-03-1994
EP 0548621 A	30-06-1993	DE 4142277 C	22-07-1993
		DE 4211371 A	07-10-1993
		AT 109966 T	15-09-1993
		DE 59200390 D	22-09-1994
		JP 7247209 A	26-09-1995
FR 2586913 A	13-03-1987	BE 905402 A	09-03-1987
		CH 669110 A	28-02-1989
		DE 3630849 A	19-03-1987
		GB 2180215 A, B	25-03-1987
		NL 8602284 A	01-04-1987
		US 4823985 A	25-04-1989